

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-059360

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

C04B 38/06

(21)Application number : 06-221102

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1994

(72)Inventor : ENOMOTO MITSUO

(54) PRODUCTION OF POROUS CARBON MATERIAL**(57)Abstract:**

PURPOSE: To produce a porous carbon material having such pore characteristics as a small pore diameter and high porosity and high strength characteristics.

CONSTITUTION: Org. fibers based on α -cellulose and coniferous pulp are added by 15-50 pts.wt. to 100 pts.wt. carbonaceous powder and/or org. granular material having 40% rate of carbonization and fine fibrous cellulose is further added by 4-20 pts.wt. They are dispersed in water and formed into a sheet by a paper making process. A soln. of a thermosetting resin having 40% rate of residual carbon is impregnated into the sheet and such sheets are laminated in a half-cured state and hot-pressed. The resultant formed body is carbonized by firing at 800° C in a nonoxidizing atmosphere. The average particle diameter of the carbonaceous powder is preferably 0.1-10 μ m and thermosetting resin powder having 0.3-15 μ m average particle diameter is preferably used as the org. granular material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59360

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z			
38/06	F			
	J			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-221102

(22)出願日 平成6年(1994)8月23日

(71)出願人 000219576

東海カーボン株式会社

東京都港区北青山1丁目2番3号

(72)発明者 榎本 三男

東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カ

ーボン株式会社内

(74)代理人 弁理士 高畑 正也

(54)【発明の名称】 多孔質カーボン材の製造方法

(57)【要約】

【目的】 小さい気孔径と高い気孔率を備える気孔特性と高強度特性を有する多孔質カーボン材の製造方法を提供する。

【構成】 炭素質粉末及び／又は炭化率40%以上の有機粒状物質100重量部に対して、 α -セルロースを主成分とする有機繊維および針葉樹バルブ15~50重量部、微細繊維状セルロース4~20重量部をそれぞれ添加して水に分散し、抄紙してシート状に成形したのち残炭率40%以上の熱硬化性樹脂溶液を含浸し、半硬化の状態で積層して熱圧プレスにより成形し、得られた成形体を非酸化性雰囲気下で800℃以上の温度により焼成炭化する。炭素質粉末の平均粒径は0.1~10 μ m、有機粒状物質は平均粒径0.3~15 μ mの熱硬化性樹脂粉末を用いることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素質粉末及び／又は炭化率 40%以上の有機粒状物質 100 重量部に対して、 α -セルロースを主成分とする有機繊維および針葉樹パルプ 15～50 重量部、微細繊維状セルロース 4～20 重量部をそれぞれ添加して水に分散し、抄紙してシート状に成形したのち残炭率 40%以上の熱硬化性樹脂溶液を含浸し、半硬化の状態で積層して熱圧プレスにより成形し、得られた成形体を非酸化性雰囲気下で 800℃以上の温度により焼成炭化することを特徴とする多孔質カーボン材の製造方法。

【請求項 2】 炭素質粉末の平均粒径が、0.2～10 μm である請求項 1 記載の多孔質カーボン材の製造方法。

【請求項 3】 有機粒状物質が、平均粒径 0.3～15 μm の熱硬化性樹脂粉末である請求項 1 又は 2 記載の多孔質カーボン材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、気孔径が小さく気孔率が高い気孔特性を有し、高強度組織を備える多孔質カーボン材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】軽重で導電性、耐熱性、耐食性などに優れる多孔質カーボン材は、吸着材、フィルター、燃料電池や二次電池用の電極材をはじめ、広範囲の用途分野で各種工業用部材として有用されている。

【0003】多孔質カーボン材の製造技術としては、粒度を揃えたコークス粉をタールピッチのような炭化性バインダーとともに捏合したのち粉碎、成形および焼成炭化処理するプロセスが典型的な方法として古くから知られているが、均質かつ安定な気孔特性を付与するための条件設定が難しい関係で、量産性に乏しい問題点がある。そのうえ、得られる材質には十分な熱伝導性や電気伝導性を付与することができず、また材質強度が低いため使用中にカーボン粉の脱離が生じ易い等の実用上の難点がある。

【0004】この点、炭素繊維をパルプおよびバインダー成分とともに抄紙して得られる炭素繊維混合シートに熱硬化性樹脂液を含浸させたのち焼成炭化する多孔質カーボン材の製造技術（特開昭 50-25808 号公報）は、炭素繊維が補強骨格を形成するうえ熱硬化性樹脂がガラス状カーボン組織に転化するため、材料強度を高めることが可能となるほか熱や電気に対する伝導性も向上する。ところが、この方法においては、高密度、気孔径、気孔率などの制御に難点があり、加えて高価な炭素繊維を原料とする関係で製造原価が高騰化する問題がある。

【0005】このため、高価な炭素繊維に代えてその原料となる有機繊維を使用し、これにパルプ、炭素質粉末などを配合して抄紙したシートに有機高分子物質ある

は炭素質粉末を懸濁させた有機高分子物質を含浸したのち焼成処理する方法（特開昭 61-236664 号公報、同 61-236665 号公報）が提案されている。しかし、この方法では、組織内に局部的に閉塞された空隙部分が多く形成されるため、均質で制御された気孔構造を得ることが困難であるほか、炭素繊維の剛性が大きいために形成される気孔径が大きくなる問題がある。このほか、特開昭 62-223012 号公報には膨張黒鉛を骨材として含有する多孔質炭素製品が開示されている。この製品は電気伝導性に対する改善効果は認められるものの、前記技術と同様に均質かつ制御された気孔構造が得難い欠点がある。

【0006】本発明者らは、先に良好な気孔性状と高強度特性を兼備するポーラスカーボン材を得るための製造技術として、 α -セルロースを主成分とする熱揮散性物質を抄紙してシート化する工程と、シートに残炭率 40%以上の熱硬化性樹脂溶液を含浸する工程と、含浸処理後のシートを 50～150℃の温度で半硬化する工程と、半硬化シートを積層して全面を均一加熱しながらシート厚さが 70～20%になるように圧縮する工程と、圧縮シートを非酸化性雰囲気下で 800℃以上の温度により焼成炭化する工程からなる方法を開発し、既に提案した（特開平 3-183672 号公報）。

【0007】更に、熱および電気伝導性に優れた多孔質カーボン材を得る方法として、 α -セルロースを主成分とする有機質物 60～90 重量部、水溶性抄紙バインダー 10～40 重量部に鱗片状膨張黒鉛 5～40 重量部を添加して水に分散し、これを抄紙してシート状に成形したのち残炭率 40%以上の熱硬化性樹脂溶液に浸漬処理し、処理後のシートを半硬化の状態で積層成形し、ついで成形体を非酸化性雰囲気下で 800℃以上の温度により焼成炭化する技術を開発した（特開平 5-43350 号公報）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した特開平 3-183672 号公報あるいは特開平 5-43350 号公報の方法で得られる多孔質カーボン材は、平均気孔径が 50 μm 前後であるために、例えば二次電池用電極などに使用される多孔質カーボン材としては平均気孔径が大きく、この点を改善する課題が残されていた。

【0009】本発明の目的は、平均気孔径が 0.1～5 μm の微小気孔を備え、かつ気孔率が 50%以上の気孔性状と、高度の強度特性を有し、かつ、電気伝導性にも優れた、二次電池用電極などに好適に使用することのできる多孔質カーボン材の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明による多孔質カーボン材の製造方法は、炭素質粉末及び／又は炭化率 40%以上の有機粒状物質 100 重量部に対して、 α -セルロースを主成分とする有機

3

繊維および針葉樹バルブ15～50重量部、微細繊維状セルロース4～20重量部をそれぞれ添加して水に分散し、抄紙してシート状に成形したのち残炭率40%以上の熱硬化性樹脂溶液を含浸し、半硬化の状態で積層して熱圧プレスにより成形し、得られた成形体を非酸化性雰囲気下で800℃以上の温度により焼成炭化することを構成上の特徴とする。

【0011】本発明の多孔質カーボン材の製造方法に使用する第1の成分である炭素質粉末や有機粒状物質は、微小気孔の形成に機能する成分で、炭素質粉末としては10粒度調整された黒鉛粉末、ガラス状カーボン粉末、コークス粉末などが用いられる。また、有機粒状物質としては、焼成炭化することにより炭素質物に転化し得る炭化率40%以上のフェノール樹脂、フラン樹脂などの熱硬化性樹脂粉末を、粒度調整して使用される。

【0012】第2の成分である、 α -セルロースを主成分とする有機繊維および針葉樹バルブは、抄紙時にシート成形体の骨格部分を形成するものである。有機繊維としては α -セルロース分を90%以上を含むレーヨンバルブが用いられ、抄紙成形性および高气孔構造を確保する面から太さ0.5～10デニール、長さ1～10mmの範囲にある短繊維状を有するものを選択使用することが好ましい。また、併用する針葉樹バルブは、例えばアカマツ、エゾマツ、トドマツ、カラマツ、モミ、ツガ等の針葉樹系バルブ類が使用される。

【0013】また、第3の成分である微細繊維状セルロースは、天然セルロースを処理してマイクロフィブリル化した微細繊維状形態を有するもので、例えば上市されているダイセル化学工業株式会社製のMFC-100、MFC-200などを使用することができる。

【0014】これらの成分原料は、第1の成分である炭素質粉末及び／又は炭化率40%以上の有機粒状物質100重量部に対し、第2の成分である α -セルロースを主成分とする有機繊維および針葉樹バルブを15～50重量部、第3の成分である微細繊維状セルロースを4～20重量部の割合で配合される。

【0015】第2成分の配合比率が15重量部未満であるとシート成形体の強度が低下し、一方50重量部を越えるとシート成形体の骨格部分が多くなるので、形成される空隙が少なく、微小気孔ならびに高气孔率の気孔性状の付与が困難となる。なお、有機繊維と針葉樹バルブの比率は、有機繊維：針葉樹バルブ＝1：1～3の重量比になるように混合することが好ましい。1：1より針葉樹バルブが少ないとシート成形体の強度が保持されず、また1：3より針葉樹バルブが多いと目的とする高气孔構造が得られないためである。

【0016】第3成分として添加する微細繊維状セルロースは、前記第2成分によって形成されたシート成形体の空隙部に、第1成分の炭素質粉末及び／又は有機粒状物質を捕捉し、かつ結着することにより微小気孔の形成

4

に寄与するもので、4～20重量部の割合で配合される。配合割合が4重量部に満たない場合は、炭素質粉末や有機粒状物質の捕捉、結着が不十分となって脱落が起こり易く、また、20重量部を越えるとシート成形体の乾燥時の収縮により、シートの歪みや破損を生じ易くなる。

【0017】この場合、多孔質カーボン成形体の気孔性状として、平均気孔径が0.1～5 μ mの微小気孔を形成するためには、使用する炭素質粉末の平均粒径は0.2～10 μ mの範囲に調整し、有機粒状物質を用いる場合には焼成炭化後の収縮を見込んで、平均粒径0.3～15 μ mのフェノール樹脂やフラン樹脂などの熱硬化性樹脂粉末を使用することが好ましい。これらの炭素質粉末あるいは有機粒状物質は、それぞれ単独で、もしくは併用して用いることができるが、気孔分布のシャープな気孔性状とするためには、予め粒度調整したうえで使用することが好ましい。なお、炭素質粉末と有機粒状物質を併用する場合の混合比率には、特に限定はない。

【0018】上記の三成分系原料物質は混合して水に分散させたのち、長網式、丸網式など適宜な抄紙化装置を用いてシート状に抄紙成形したのち残炭率40%以上の熱硬化性樹脂溶液を含浸処理する。

【0019】熱硬化性樹脂は、焼成炭化後にガラス状カーボン組織に転化して、シート組織の骨格強度を高める機能を果たすものであり、フェノール系樹脂、フラン系樹脂、ポリイミド系樹脂、あるいはこれらの樹脂を2種以上混合した樹脂などが用いられ、アルコール、アセトン、エーテルなどの容易に揮散除去可能な適宜な溶媒に溶解した溶液を、塗布あるいは浸漬などの方法によりシート成形体に含浸する。この場合、熱硬化性樹脂溶液中の樹脂濃度は、10～45重量%に設定することが好ましい。樹脂濃度が10重量%未満では、多孔質カーボン材の強度特性が減退し、45重量%を越すと粘度が増大して含浸性が損なわれるうえ、気孔の閉塞を生じるためである。

【0020】含浸処理後のシートは、80～150℃の温度で乾燥して水分および未反応物や反応生成物を有機溶媒成分と共に揮散除去し、同時にシートに含浸した樹脂成分を半硬化の状態にし、このシートを所定枚数積層したのち、温度100～200℃、圧力0.5～5kg/cm²の条件で熱圧プレスすることにより成形体を得る。

【0021】この積層成形された成形体は、ついで窒素、アルゴン、二酸化炭素などの非酸化性雰囲気中に保持された焼成炉に移し、800℃以上の温度により焼成炭化することにより一体化された多孔質カーボン材が製造される。なお、有機粒状物質を使用した場合には、この焼成炭化時に炭素質物に転化される。

【0022】

【作用】本発明を構成する原料成分のうち、 α -セルロースを主成分とする有機繊維および針葉樹バルブは、シ

ート成形体の骨格部分を形成すると共に空隙部を形成するために機能するものであり、該空隙部には炭素質粉末及び／又は有機粒状物質が微細繊維状セルローズにより捕捉、結着されて気孔部が形成される。この場合炭素質粉末、あるいは有機粒状物質の粒度および配合量などを調整することにより、形成される気孔径や気孔率を調節することが可能となる。その結果、平均気孔径が0.1～5 μ mの微小気孔を備え、気孔率が50%以上の気孔性状を有し、強度および電気伝導性にも優れた多孔質カーボン材が製造される。

【0023】とくに、平均粒径が0.2～10 μ mの炭素質粉末、あるいは有機粒状物質として平均粒径が0.3～15 μ mの熱硬化性樹脂粉末を、それぞれ単独で、もしくは併用することにより、前記空隙部に形成する気孔の微小化を容易に図ることができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

【0025】実施例1～11、比較例1～4

第1の成分である炭素質粉末として平均粒子径の異なる黒鉛粉末およびコークス粉末、また有機粒状物質として平均粒径10 μ mの熱硬化性樹脂粉末〔ユニチカ（株）製ユニベックスC-10〕を、第2の成分として太さ0.7デニール、長さ3mmのレーヨンバルブ〔大和紡績（株）製〕と晒し針葉樹バルブ（NBKP）の混合物を、また第3の成分である微細繊維状セルローズとしてダイセル化学工業（株）製MFC-100をそれぞれ使用した。

【0026】これらの原料を、第1の成分100重量部に対して、第2の成分および第3の成分の配合量を変えて添加し、水中で攪拌混合して均一に分散させたのち長網式抄紙機を用いて抄紙成形し、縦横300mm、厚さ0.25mmのシートを形成した。なお比較例1として、第1成分の炭素質粉末および第3成分の微細繊維状セルローズを使用しない場合を示した。

【0027】上記のシートを、残炭率45%のフェノール樹脂〔住友デュレズ（株）製“スミライトレジンPR940”〕をアセトンに溶解した濃度20重量%の溶液に浸漬処理し、引き続き100℃に保持された乾燥器に入れて含浸樹脂成分を半硬化させた。ついで、半硬化状態のシートを14枚積層し、150℃の温度に調節された均熱盤上に置いて上部から5kg/cm²の圧力で熱圧プレスして平面プレート状の成形体を得た。この成形体を、表面が平滑な黒鉛板に挟んだ状態で電気焼成炉に詰め、周囲をコークスバッキングで被包して窒素雰囲気下で2000℃の温度により焼成炭化処理した。

【0028】このようにして製造された多孔質カーボン材について各種の特性を測定し、その結果を各成分原料の配合割合と対比させて表1から表3に示した。なお、各種特性のうち気孔径および気孔率は水銀圧入法により、また高密度はJIS R7222、曲げ強度はJIS K6911、固有抵抗は電圧降下法によってそれぞれ測定した。

【0029】

【表1】

項目 \ 例No.		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
原料成分 (重量部)	黒鉛粉(粒径 7 μ m) *1	100	—	—	—	—	—	—
	黒鉛粉(粒径 4 μ m) *2	—	100	—	100	100	100	—
	黒鉛粉(粒径0.5 μ m)*3	—	—	100	—	—	—	—
	黒鉛粉(粒径18 μ m) *4	—	—	—	—	—	—	—
	コークス粉(粒径 7 μ m)	—	—	—	—	—	—	—
	樹脂粉(粒径10 μ m)	—	—	—	—	—	—	100
	レーヨンパルプ	10	10	10	10	10	20	10
	針葉樹パルプ	15	15	15	20	10	25	15
	微細繊維状セルロース	10	10	10	4	20	6	10
性状・特性	嵩密度(g/cc)	0.73	0.70	0.65	0.72	0.68	0.67	0.54
	平均気孔径(μ m)	3.1	1.2	0.18	1.0	1.5	2.1	1.4
	気孔率(%)	58	60	64	57	62	62	61
	曲げ強度(kgf/cm ²)	122	120	112	120	105	150	130
	固有抵抗(mΩcm)	8.5	8.0	7.1	7.7	9.0	9.8	12.5

(注) *1: 東海カーボン(株) 製TGP-7 (以下同じ)

*2: オリエンタル産業(株) 製FA-4 (以下同じ)

*3: 東海カーボン(株) 製TGP-05、(以下同じ)

*4: オリエンタル産業(株) 製AT-10 (以下同じ)

【0030】

【表2】

項目 \ 例No.		実 施 例			
		8	9	10	11
原料成分 (重量部)	黒鉛粉(粒径 $7\mu\text{m}$) *1	—	—	50	—
	黒鉛粉(粒径 $4\mu\text{m}$) *2	—	—	—	100
	黒鉛粉(粒径 $0.5\mu\text{m}$) *3	—	—	—	—
	黒鉛粉(粒径 $18\mu\text{m}$) *4	—	100	—	—
	コークス粉(粒径 $5\mu\text{m}$)	100	—	—	—
	樹脂粉(粒径 $10\mu\text{m}$)	—	—	50	—
	レーヨンバルブ	10	10	10	5
性状・特性	針葉樹バルブ	15	15	15	20
	微細繊維状セルローズ	10	10	10	10
	嵩密度(g/cc)	0.63	0.90	0.71	0.75
	平均気孔径(μm)	1.8	9.0	3.4	6.0
	気孔率(%)	59	51	55	65
特性	曲げ強度(kgf/cm ²)	115	180	128	145
	固有抵抗(mΩcm)	10.5	6.5	10.5	10.3

【0031】

* * 【表3】

項目 \ 例No.		比 較 例			
		1	2	3	4
原料成分 (重量部)	黒鉛粉(粒径 $7\mu\text{m}$) *1	—	—	—	—
	黒鉛粉(粒径 $4\mu\text{m}$) *2	—	100	100	100
	黒鉛粉(粒径 $0.5\mu\text{m}$) *3	—	—	—	—
	黒鉛粉(粒径 $18\mu\text{m}$) *4	—	—	—	—
	コークス粉(粒径 $5\mu\text{m}$)	—	—	—	—
	樹脂粉(粒径 $10\mu\text{m}$)	—	—	—	—
	レーヨンバルブ	75	10	10	35
性状・特性	針葉樹バルブ	25	20	15	25
	微細繊維状セルローズ	—	2	30	5
	嵩密度(g/cc)	0.54	0.50		0.65
特性	平均気孔径(μm)	18	5.8	*5	6.7
	気孔率(%)	57	69		62
	曲げ強度(kgf/cm ²)	260	130		170
	固有抵抗(mΩcm)	12	10.5		18

(注) *5: シート成形体の収縮が大きく、成形体が破損。

【0032】表1、表2および表3の結果から、実施例も50%以上であり、良好な気孔性状を示した。また、の多孔質カーボン材は平均気孔径が小さいうえに気孔率 50 曲げ強度も十分であり、固有抵抗が低く、強度特性、電

11

気伝導性にも優れていることが分かる。

【0033】また、微細繊維状セルロースの配合割合が少ない比較例2は、黒鉛粉末の捕捉、結着が十分でないために、多孔質カーボン材から黒鉛粉末の脱落が生じ、逆に配合割合の多い比較例3では、シート乾燥時の収縮が大きいためにひび割れが起こり、成形体が破損した。

【0034】

12

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば平均気孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の小さい気孔径と50%以上の高気孔率を備える優れた気孔性状と強度特性および電気伝導性の良好な多孔質カーボン材を製造することができる。したがって、二次電池用電極材などに使用される多孔質カーボン材の製造方法として極めて有用である。